



Universidade Federal do Sul da Bahia - UFSB
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia - IFBA
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais -
PPGCTA

Teidiane Santos Cardoso

ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E
FÚLVICOS EM PERFIL SEDIMENTAR E SUA INTERAÇÃO COM
METAIS PESADOS

Orientador: Prof. Dr. Marcus Luciano Souza de Ferreira
Bandeira

Coorientador: Prof. Dr. Luciano da Silva Lima

PORTO SEGURO – BA

AGOSTO - 2021

Teidiane Santos Cardoso

**ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E
FÚLVICOS EM PERFIL SEDIMENTAR E SUA INTERAÇÃO COM
METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Sul da Bahia e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Luciano Souza de Ferreira
Bandeira

Coorientador: Prof. Dr. Luciano da Silva Lima

PORTO SEGURO – BA

AGOSTO - 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C268e Cardoso, Teidiane Santos

Estudo de caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos em perfil sedimentar e sua interação com metais pesados / Teidiane Santos Cardoso. – Porto Seguro, 2021.

47 f. : il. (algumas color.)

Orientador: Prof. Dr. Marcus Luciano Souza de Ferreira Bandeira.

Coorientador: Prof. Dr. Luciano da Silva Lima.

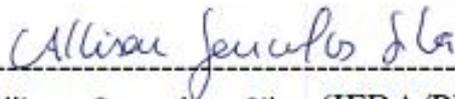
Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), Campus Porto Seguro. Universidade Federal do Sul da Bahia (UFSB), Campus Sosígenes Costa. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais.

1. Ácidos húmicos. 2. Sedimentos 3. Metais pesados I. Título.

CDD: 540

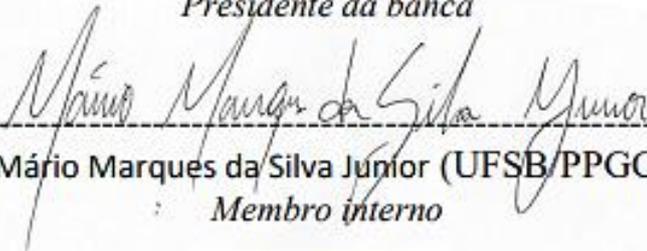
**ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E
FÚLVICOS EM PERFIL SEDIMENTAR E SUA INTERAÇÃO COM
METAIS PESADOS**

Comissão Julgadora



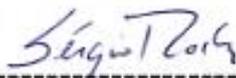
Dr. Allison Gonçalves Silva (IFBA/PPGCTA)

Presidente da banca



Dr. Mário Marques da Silva Junior (UFSB/PPGCTA)

Membro interno



Dr. Sérgio Anunciação Rocha (UFRB)

Membro externo

Aprovada em 15 de Julho de 2021.

Local da Defesa: Sala virtual com link de transmissão <https://meet.google.com/vkd-zhpq-sci>

A toda minha família, em
especial, ao meu filho,
Alex Porto Cardoso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido a vida e sabedoria para conduzi-la. Agradeço por todas as conquistas pessoais e profissionais e por ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais que não mediram esforços em me ajudar durante a realização deste mestrado.

Em segundo, a minha família, que sempre me apoiou em tudo, me dando força para prosseguir. Em especial ao meu filho, Alex Porto Cardoso e ao meu esposo, Ualas Porto, pelo companheirismo, paciência e horas de ausência.

Agradeço a minha mãe e irmãs, Lucia, Ana e Duda por tanto terem me ajudado com o meu filho. A vocês, o meu muito obrigada!

Agradeço aos coordenadores, professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais. Em especial, minhas amigas Emilly e Joscélia e meu amigo Nilson, por tanto terem me ajudado nessa caminhada.

Agradeço ao meu orientador, Marcus Luciano Souza de Ferreira Bandeira, coorientador, Luciano da Silva Lima e Michele Bandeira. Obrigada por terem despertado em mim o desejo de conhecer e de idealizar este trabalho. Agradeço pelas orientações, pelo compartilhar de conhecimentos e material bibliográfico.

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia-Campus Porto Seguro, à Universidade Federal do Sul da Bahia-Campus Sosígenes Costa e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais.

Enfim, obrigado a todos os amigos e colegas que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste sonho. Meus sinceros agradecimentos a todos vocês!

Se quisermos alcançar resultados nunca antes alcançados, devemos empregar métodos nunca antes testados.

Francis Bacon

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	9
ABSTRACT	10
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS	11
INTRODUÇÃO GERAL	12
Características e Importância dos Sedimentos	13
A Dinâmica da Matéria Orgânica (MO).....	14
Substâncias húmicas (SH): Formação e Fracionamento	14
Metais pesados: Disponibilidade e Problemática Ambiental	17
REFERÊNCIAS	18
UMA REVISÃO DE LITERATURA: ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS EM PERFIL SEDIMENTAR AQUÁTICO E SUA INTERAÇÃO COM METAIS PESADOS ¹	22
RESUMO	23
ABSTRACT	23
1. INTRODUÇÃO.....	24
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3.1 Bases de dados: Web of Science, SciELO e Scopus	26
3.2 Análise bibliométrica: VOSviewer.....	27
3.3 Seleção de artigos	30
3.4 Análise: Ácidos húmicos (AH) e Ácidos fúlvicos (AF).....	32
3.4.1 Propriedades gerais e aspectos estruturais.....	32
3.4.2 Extração e fracionamento	33
3.4.3 Caracterização por técnicas espectroscópicas	35
3.4.4 Interação com metais pesados	36
4. CONCLUSÃO.....	38
5. REFERÊNCIAS	39

Estudo de caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos em perfil sedimentar e sua interação com metais pesados

RESUMO GERAL

O maior compartimento da matéria orgânica (MO) de solos, águas e sedimentos ocorre na forma de substâncias húmicas (SH), uma mistura heterogênea de compostos orgânicos agregados por interações fracas de natureza hidrofóbica e por ligações de hidrogênio. As SH podem ser classificadas, operacionalmente, em função da solubilidade em meio aquoso, em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas. Os AH e AF se destacam pois, são as frações reativas dominantes. Devido às suas características químicas, desempenham um importante papel ambiental, uma vez que possibilitam a interação com metais pesados, grande responsável pela deterioração de inúmeros compartimentos ambientais. Nesse sentido, o presente estudo trata-se de uma revisão integrativa da literatura onde tem por objetivo geral apresentar e discutir de forma sucinta o atual conhecimento dos AH e AF, bem como, descrever as principais relações existentes entre estes e os metais pesados em perfil sedimentar aquático. Para a realização deste estudo fez-se um levantamento descritivo nas bases de dados Web of science, Scopus e SciELO utilizando as palavras chaves “*acids humic, acids fulvic, sediment AND heavy metals*”. A primeira busca resultou em um total de 95 documentos, sendo 54 encontrados pela Web of Science, 0 pela SciELO e 41 pela Scopus. Em seguida, estabeleceu-se os filtros de busca “anos de publicação” e “tipo de documento” e um novo resultado foi encontrado. Um total de 34 artigos científicos foram proveniente da segunda busca, destes, apenas 13 artigos científicos (13,68 % do total de documentos) foram selecionados e utilizados para análise. De acordo com os artigos selecionados o método por extração alcalina, proposto pela Sociedade internacional de Substâncias húmicas, apresentou ser o mais eficaz para a obtenção dos AH e AF, visto que foi o mais utilizado e o que apresentou maior capacidade de extração (~80% de eficácia), enquanto que as técnicas de caracterização FTIR e UV-VIS foram algumas das mais citadas e utilizadas pelo autores. Apesar do caráter qualitativo, essas técnicas se mostraram muito eficientes na caracterização dos principais grupos funcionais para AH e AF. De forma complementar, evidenciou-se que as frações de AF são componentes mais reativos quando comparados aos AH, uma vez que apresentaram maiores quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos, contudo, ambas as frações mostraram-se capazes de interagir com diferentes íons metálicos, sendo esta a propriedade mais importante dos AH e AF, dado que 100% dos artigos relataram essa informação. É importante frisar que pouco se sabe sobre os processos de reação das frações AH/AF e metais, no entanto, pesquisas buscando esclarecer melhor a origem, a forma estrutural e a importância dessas substâncias nos sedimentos aquáticos estão aumentando consideravelmente no meio acadêmico.

Palavras-chave: Substâncias húmicas; Sedimentos; compartimento aquático, Metais pesados.

Characterization study of humic and fulvic acids in a sedimentary profile and their interaction with heavy metals

ABSTRACT

The largest district of organic matter (MO) in soils, waters and sediments occurs in the form of humic substances (SH), a heterogeneous mixture of organic compounds aggregated by weak interactions of a hydrophobic nature and by hydrogen bridges. HS can be classified, operationally, according to the solubility in aqueous medium, in humic acids (HA), fulvic acids (AF) and humines. The HA and AF stand out because they are the dominant reactive fractions. Attributed to their characteristics, they play an important environmental role, since they enable an interaction with heavy metals, largely responsible for the deterioration of numerous environmental compartments. In this sense, the present study is an integrative literature review where its general objective is to present and briefly discuss the current knowledge of AH and AF, as well as, defined as the main relationships between these and heavy metals in aquatic sedimentary profile. In order to carry out this study, a descriptive survey was carried out in the Web of science, Scopus and SciELO databases using “humic acids, fulvic acids, sediments and heavy metals” as keys. The first search resulted in a total of 95 documents, 54 of which were found by Web of Science, 0 by SciELO and 41 by Scopus. Then, the search filters “years of publication” and “type of document” were established and a new result was found. A total of 34 scientific articles came from the second search, of these, only 13 scientific articles (13.68% of the total documents) were selected and used for analysis. According to the selected articles, the alkaline extraction method, proposed by SISH, proved to be the most effective method for obtaining HA and PA, since it was the most used and the one with the greatest extraction capacity (~ 80% efficiency) , while the FTIR and UV-VIS characterization techniques were some of the most cited and used by the authors. Despite the qualitative character, these techniques proved to be very efficient in characterizing the main functional groups for HA and PA. In a complementary way, it was evidenced that the fractions of PA are more reactive components when compared to the HA, since they presented larger amount of carboxylic and phenolic groups, however, both fractions were able to interact with different metal ions, being this is the most important property of HA and AF, given that 100% of the articles reported this information. It is important to note that little is known about the reaction processes of the AH and AF fractions, however, research seeking to better clarify the origin, the structural form and the importance of these substances in aquatic sediments is increasing considerably in the academic environment.

Keywords: Humic substances; Sediments; aquatic district, Heavy metals.

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

AAS- Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção Atômica)

AF- Ácido fúlvico

AH- Ácido húmico

CG- Cromatografia gasosa

COT- Carbono Orgânico Total

FTIR- Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

HUM- Humina

ICP-MS- Plasma Source Mass Spectrometry (Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma)

IHSS- International Humic Substances Society (Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas-SISH)

MO- Matéria orgânica

MON- Matéria orgânica natural

RMN- Ressonância magnética nuclear

SH- Substâncias húmicas

UV-VIS- Espectroscopia no ultravioleta-visível

INTRODUÇÃO GERAL

Desde a formação urbana a água sempre foi importante ao suprimento imediato das populações, entretanto, a intensificação do processo de urbanização e industrialização a partir do final do século XVIII promoveu um desequilíbrio nos ambientes aquáticos, resultando em sua degradação (PEREIRA, 2019). Atividades como desmatamentos, queimadas, práticas agrícolas perniciosas, atividades extrativistas agressivas, ocupações urbanas generalizadas, lançamento de esgotos industriais e domésticos nos rios e lagos, entre outras atividades decorrentes da ocupação do homem de forma desordenada, vem ocasionando uma cadeia de impactos ambientais no sistema aquático (NETO, 2018).

Vale ressaltar que, dentre as inúmeras formas de poluição no sistema aquático, as resultantes por metais pesados tem sido objeto de maior atenção de pesquisadores e órgãos governamentais (MALDONADO; WENDLING, 2009; LIU et al., 2020; PLOYCHOMPOO et al., 2020). Oriundos de processos litogênicos e/ou atividades antrópica, os metais pesados não se degradam de maneira física nem biológica, possuem um alto potencial tóxico para os organismos aquáticos, além disso, no ambiente terrestre causa danos à saúde do homem e de animais (MARTÍNEZ-SANTOS et al., 2015).

Uma vez no ambiente, estes ciclam pelos diferentes compartimentos ambientais, incluindo os sedimentos, que por sua vez, se destacam pela complexidade e capacidade de concentrar e armazenar substâncias potencialmente tóxicas (OLIVEIRA, 2011; LATIF et al., 2020).

Até bem pouco tempo, o sedimento era apenas considerado um acumulador de nutrientes e de uma variedade de espécies, entretanto, pesquisas relacionadas à troca de espécies químicas dissolvidas entre o sedimento e a coluna d'água têm demonstrado que esse compartimento deve ser considerado como um ambiente importante para avaliação e controle de poluentes ambientais (FERREIRA; HORTA; CUNHA, 2010; TEIXEIRA, 2017; MANOJ et al., 2020).

O conhecimento da composição e características dos sedimentos torna possível uma interpretação dos níveis totais de MO disponível e o que ela representa de efetiva contribuição sobre origem, natureza e destino final no ambiente considerado (NETO, 2018). Além disso, avaliar a MO transportada pelo ambiente aquático é de importância vital para entender os processos de formação e composição, uma vez que a mesma abriga uma série de compostos químicos, dentre esses, as frações das SH (PEREIRA, 2019), aos quais fazem parte da dinâmica de entendimento deste trabalho.

Características e Importância dos Sedimentos

De acordo com a companhia de tecnologia de saneamento ambiental (CETESB, 1995, p. 2) em sua norma técnica L6. 160, o termo sedimento pode ser definido como “depósito de materiais provenientes do processo de erosão de rochas e minerais, provocado pela ação do intemperismo”.

Devido a tais processos, os sedimentos apresentam elevada heterogeneidade em diversos aspectos, como granulometria e composição química, além de instituí-se de um compartimento ambiental que desempenha um papel importante na qualidade dos corpos d’água, uma vez que acumula contaminantes e outras espécies químicas em sua constituição. A associação desses contaminantes, ou sua redistribuição depende por sua vez, das condições biogeoquímicas encontradas, tais como potencial redox, teor de MO, pH, e outras variáveis ambientais (PEREIRA, 2019).

Em sua composição básica, os sedimentos são formados de uma representativa fração mineral (carbonatos, silicatos, aluminossilicatos tais como argilas, sílica, óxidos de ferro e manganês) e MON (ácido húmico, ácido fúlvico, humina). No entanto, com o aporte das cargas domésticas e industriais, há notáveis alterações nessa composição, por exemplo, por enriquecimento de MO e nutrientes dos esgotos e traços de espécies químicas, tais como metais pesados (ASAOKA et al., 2020).

Várias causas determinam o processo de sedimentação: o clima, o tipo de rocha, a base morfológica, a atividade tectônica, entre outros (SARAIVA et al., 2009). Esse processo funciona como uma importante etapa do ecossistema aquático, pois, é conhecido como parte essencial, integral e dinâmica das bacias de rios, estuários e águas costeiras (BOTERO et al., 2014).

Os sedimentos possuem um grande valor ecológico, pois abriga diferentes formas de vida que são supridas com os seus nutrientes e que são importantes a toda uma cadeia alimentar (FERREIRA, 2011). Logo, são considerados um sistema vivo em evolução contínua e apresentam organismos que são dependentes da sua MO, responsável por fornecer nutrientes primordiais para sobrevivência e energia desses organismos (BALDOTTO et al., 2013). Deste modo, sua grande importância reside em suas características peculiares, pois são intermediários entre componentes do sistema terrestre e o sistema aquático (TEIXEIRA et al., 2017).

Salienta-se que o corpo sedimentar formado pode guardar em si registros da história evolutiva do ambiente e de seu comportamento dinâmico atual, fornecendo informações sobre a origem do material, os meios de transporte e as características do ambiente de deposição, que geram subsídios para a compreensão dos processos que nele estão ocorrendo e suas relações ecológicas (OLIVEIRA et al., 2014).

Vale ressaltar que, para coleta e posterior avaliação do sedimento, utiliza-se amostradores. A escolha do equipamento vai depender das características do sedimento, volume e objetivo do estudo.

Além disso, adequações no desenho do equipamento e conhecimento prévio do local são procedimentos que podem auxiliar para um bom trabalho de amostragem (CETESB/ANA, 2011).

A Dinâmica da Matéria Orgânica (MO)

De acordo com Wnuk et al. (2020), a MO está presente nos solos, sedimentos e águas naturais desempenhando uma série de funções importantes no meio ambiente, as quais incluem fertilidade, reciclagem de nutrientes e de carbono. Em condições macromoleculares, é formada por uma mistura de diferentes compostos contendo grupos aromáticos, alifáticos, fenólicos e quinólicos com uma variedade de propriedades e tamanho molecular (ASAOKA et al., 2020).

A MO se origina a partir de diversas transformações, cuja dinâmica é governada pela adição de resíduos de diversas naturezas e por uma transformação contínua, sob a ação de fatores físicos, químicos e biológicos (PEREIRA, 2019). Além disso, o tamanho, a composição química, a estrutura e os grupos funcionais da MO podem variar significativamente, dependendo da fonte e estágio de decomposição do material de origem (FERNANDES, 2007).

De acordo com Botero et al. (2014), a MO desempenha um papel significativo em uma série de processos biogeoquímicos de águas interiores e costeiras devido às suas características de quantidade e qualidade. Além disso, suas características são geralmente afetadas por uma série de fatores internos e externos, por exemplo, condições hidrológicas, fatores bióticos e uso do solo (LI et al., 2014).

Em geral, as propriedades físicas, químicas e biológicas de solos e sedimentos são estimadas pela MO (PEREIRA, 2019). Estima-se que a mesma contém cerca de 58% de carbono, em relação à massa total, sendo as principais fontes presentes nos sedimentos originadas da contribuição das margens dos corpos d'água, de atividades antrópicas, como o lançamento de efluentes e, também da sedimentação e decomposição de resíduos orgânicos (FERREIRA, 2011).

A MO é dividida em duas partes: SH e substâncias não húmicas (BOTERO et al., 2014). As substâncias não húmicas apresentam características físicas e químicas bem definidas, como por exemplo: aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, estes apresentam tempo de vida curto no ambiente, devido à ação microbiana (OLIVEIRA et al., 2014). Enquanto, as SH são de estrutura química indefinida, que apesar do progresso acelerado em seu estudo, há muitas indefinições e pouco consenso sobre o assunto (TADINI, 2017).

Substâncias húmicas (SH): Formação e Fracionamento

Reconhecidas durante muito tempo como o componente orgânico mais amplamente distribuído no planeta, as SH estão presentes tanto em ambientes aquáticos como em terrestres (YI et al., 2018; WNUK, et al., 2020). São formadas a partir da degradação química e biológica de resíduos de plantas e animais em um processo genericamente denominado humificação (SANTOS; PAES, 2016). É

importante destacar que esse processo pode ser influenciado por diversos fatores, tais como, sazonalidade, clima, ocupação do solo, entre outros (TADINI, 2017). Na Figura 1 algumas vias são propostas para formação dessa substância.

Figura 1. Principais vias propostas para a formação das SH



Fonte: Canellas et al. (2005)

De acordo com Canellas et al. (2005) as cinco vias podem ocorrer simultaneamente, porém, não com a mesma extensão e importância. Ainda de acordo com o autor, esse composto, quando presente no ambiente, apresentam inúmeras características, sendo seus componentes naturalmente fotoativos e responsáveis pela estabilidade química de diversos compartimentos (POZDNYAKOV et al., 2020).

Salienta-se que as SH são fracionadas em três principais resultados: AH, AF e HUM. Os AH são solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido diluído (MELO et al., 2016). Têm sido definidos como substâncias de coloração escura, compostas por macromoléculas de massa molecular relativamente elevada, formadas por meio de reações de síntese secundárias a partir de resíduos orgânicos de plantas, animais e microorganismos (SANTOS; PAES, 2016). Entretanto, alguns estudos têm sugerido novas concepções para a estrutura complexas dessas frações (PRIMO et al., 2011).

Os AF são solúveis em meio alcalino e em ácido diluído. São constituídos, sobretudo, por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos, que são mais reativos do que as outras duas frações pela maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos que contém (WNUK, et al., 2020). Estudos da ação direta das SH sobre o metabolismo e o crescimento das plantas têm sido centrados

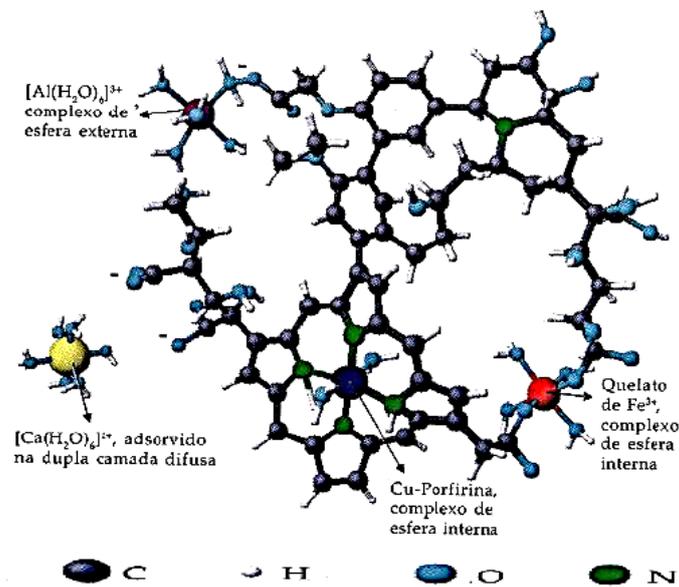
principalmente, sobre os AF, a fração humificada considerada de menor massa molecular e maior solubilidade e mobilidade no solo (LIU et al., 2020).

A HUM é insolúvel em meio alcalino e meio ácido e pode ter composição variada. Possui reduzida capacidade de reação. A sua não insensibilidade em meio aquoso pode ser devida simultaneamente à elevada hidrofobicidade e forte interação com os componentes inorgânicos e também por conter compostos lipídicos, estruturas de carboidratos e aromáticos em diferentes proporções. A HUM apresenta baixa acidez em comparação aos AF e AH, o que, ao lado da forte associação com os minerais, acarreta insolubilidade em meio aquoso alcalino (PRIMO et al., 2011; SANTOS; PAES, 2016).

A obtenção desta frações pode ser realizada por diferentes reagentes, sendo o extrator a partir de uma base forte um dos mais utilizados nas abordagens experimentais. Ressalta-se que entre as SH, os AF e AH são os mais estudados, uma vez que são bastantes reativos e essa elevada reatividade deve-se principalmente, à presença de grupos funcionais que contem oxigênio, tais como carboxilas e hidroxilas fenólicas (BALDOTTO, 2013; MA et al., 2020).

Devido as suas várias características, os AH e AF desempenham um importante papel no meio ambiente, nos solos e sedimentos, por exemplo, contribuem para a retenção de calor, atuam contra a erosão, evitando o escoamento, possuem alta capacidade de retenção de água, estimulam o crescimento do fitoplâncton em ambientes aquáticos, além de participarem de reações fotoquímicas e de interações com metais pesados (DOBBSS et al., 2009; OLIVEIRA, 2011; PRIMO et al., 2011).

Zhang et al. (2020) relata que a presença de grupos funcionais portadores de oxigênio faz com que os AH e AF assumam um comportamento polieletrólítico e atuem como agentes tamponantes de íons metálicos. Bondareva e Fedorova (2020) também salientam a abundância de grupos multifuncionais portadores de oxigênio presentes na estrutura destes compostos. O autor relata que a presença destes grupos contribuem para complexação com íons metálicos (PRIMO et al., 2011). A Figura 2 exemplifica a informação.

Figura 2. Metais na reação de complexação

Fonte: Adaptado de Dick et al. (2009)

De acordo com Bezerra et al. (2009), as interações mais importantes envolvem provavelmente um grupo carboxila (-COOH) e um grupo hidroxila (-OH) ligados aos carbonos adjacentes de um anel benzênico da estrutura polimérica, de maneira que o metal M^{2+} substitui os átomos de hidrogênio.

Metais pesados: Disponibilidade e Problemática Ambiental

O termo "metais pesados" é empregado para elementos metálicos com uma densidade superior a 5 g/cm^3 . As principais propriedades destes elementos, (também denominados "elementos traço"), são os elevados níveis de reatividade e bioacumulação (MA, X. et al., 2016). Isto quer dizer que tais elementos, além de serem capazes de desencadear diversas reações químicas não metabolizáveis (organismos vivos não podem degradá-los), faz com que permaneçam em caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar (BEZERRA et al., 2009; MENDES, 2018).

Na classificação de metais pesados estão o chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobalto (Co), ferro (Fe), zinco (Zn), crômio (Cr), arsênio (As), prata (Ag). Dentre estes metais, alguns são micronutrientes necessários para o crescimento de plantas, tais como zinco (Zn), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni) e cobalto (Co), enquanto outros não têm qualquer função biológica conhecida, como cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) (SOUZA et al., 2018).

Segundo Rocha (2009), esses tipos de metais têm grande afinidade pelo oxigênio e pelo enxofre, formando óxidos metálicos e sulfatos. Inicialmente, são responsáveis pela contaminação do solo em áreas cultiváveis, e posteriormente podem ser facilmente transportados para corpos d'água, aumentando as concentrações em sedimentos (FERREIRA; HORTA; CUNHA, 2010; LATIF et al., 2020). Os metais pesados podem ser encontrados naturalmente na composição de algumas rochas na superfície terrestre, entretanto, no ambiente aquático, os metais pesados podem ser incorporados por processos naturais ou por atividades antropogênicas (BEZERRA; TAKIYAMA; BEZERRA, 2009).

Em processos naturais, as concentrações são controladas por fatores geológicos, como o desgaste das rochas e geralmente não afetam o ambiente, pois estão presentes em baixas concentrações. Por outro lado, a incorporação por atividades antrópicas causa grandes impactos, pois estes metais podem ser encontrados em altas concentrações comprometendo a qualidade do ecossistema (MARONEZE et al., 2014). São exemplos de atividades antrópicas: mineração, industrialização, urbanização e agricultura (MARTINS; HOFF BRAIT; SANTOS, 2018).

Além das questões ambientais, a ingestão ou contato contínuo com alguns metais pesados, principalmente o chumbo, mercúrio e cádmio pode gerar diversas doenças, dentre elas o câncer devido aos efeitos que estes possuem no metabolismo celular, justificando então a criação de diretrizes mais rígidas para o tratamento de água e efluentes, onde o maior desafio é a remoção eficiente desta categoria de poluente, pois necessita de mecanismos avançados de tratamento (MENDES, 2018).

Nesse sentido, o presente estudo tem por objetivo geral apresentar e discutir informações dos últimos cinco anos sobre a estrutura, propriedades, extração e caracterização das frações dominantes das SH (AH e AF), além de investigar e descrever a relação existente entre esses compostos e os metais pesados em perfil sedimentar aquático.

REFERÊNCIAS

- ASAOKA, S. et al. Organic matter degradation characteristics of coastal marine sediments collected from the seto inland sea, japan. **Marine Chemistry**, vol. 225, 2020.
- BALDOTTO, M. A. et al. Frações da matéria orgânica e propriedades redox de substâncias húmicas em sedimentos de oceanos profundos. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1288–1295, 2013.
- BEZERRA, P; TAKIYAMA, L; BEZERRA, C. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta amazonica**, vol. 39, f. 639 – 648, 2009.
- BONDAREVA, L; FEDOROVA, N. O efeito das substâncias húmicas na migração do metal na fronteira do sedimento e do fluxo de água sobreposição. **Rev. Pesquisa Ambiental**, vol.190, novembro de 2020.
- BOTERO, W. G. et al. Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de

metais para o sistema aquático. **Química Nova**, vol. 37, n. 6, p. 943–949, 2014.

CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. D. A. Modelos estruturais de substâncias húmicas. **Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**, p. 34–53, 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL/AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. CETESB/ANA. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas**. 326 p. São Paulo, 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. CETESB 1995. **Norma Técnica L6.160**. Sedimentos: determinação da distribuição granulométrica – método de ensaio. São Paulo, 15p. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/normas-tecnicas-cetesb/normas-tecnicas-vigentes>> Acesso em: 20 de jun. de 2020.

DOBBSS, B. et al. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. vol. 33, núm. 1, pp. 51-63. Viçosa, Brasil, 2009.

FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfás**. Tese (Doutorado em Química analítica) -Universidade federal de santa catarina. 149f. Florianópolis-SC, 2007.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. DE L. N. DA. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, vol. 10, n. 2, p. 229–241, 2010.

FERREIRA, S. **Histórico da contaminação em sedimentos do estuário do rio morrão (cubatão-sp)**. 2011. 70f. Dissertação (Mestrado em Geociências) -Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2011.

LATIF, A., et al. Remediation of heavy metals polluted environment using fe-based nanoparticles: Mechanisms, influencing factors, and environmental implications. **Environmental Pollution**, vol. 264, 2020.

LIU, et al. Remodelação do metabolismo do enxofre guiada por perfis de transcrição em bactérias sintéticas para capturar metais pesados com eficiência. **Journal of Hazardous Materials**, vol.125, 2020.

MA, X. et al. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the yellow river using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, vol. 144, pág 264-272, 2016.

MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MARTINS, R. O.; HOFF BRAIT, C. H.; SANTOS, F. F. DOS. Avaliação Do Teor De Metais Pesados E De Parâmetros Físico-Químicos da Água e Sedimento do Lago Bonsucesso, Jataí – Go. **Geoambiente On-line**, n. 29, 2018.

MELO, B. A. G., MOTTA, F. L., & SANTANA, M. H. A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. **Materials Science and Engineering**,

vol.62, p. 967-974, 2016.

MENDES, G. C. **Avaliação espacial de metais-traço no sedimento: estudo de caso no rio alegria**. 2018. 88f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenheiro Ambiental) -Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2018.

MALDONADO, A; WENDLING, B. Manejo de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados. **Agropecuária Técnica**, vol.30, n.1, Areia, PB, CCA/UFPB, 2009.

MARTINEZ. M et al., Influência de entradas antropogênicas e um evento de inundação de alta magnitude no padrão de contaminação de metal em sedimentos de fundo de superfície da bacia hidrográfica do Rio Deba. **Sci. Total Environ**, pág. 10 - 25, 2018.

NETO, B. **Avaliação preliminar de parâmetros químicos e físico-químicos de sedimentos e de água superficial dos rios Mutari e Jardim**. 2018. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) -IFBA, Porto Seguro, 2018.

OLIVEIRA, E. **Avaliação de método alternativo para extração e fracionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos**. 2011. 53f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) -Instituto agrônômico curso de pós-graduação em agricultura tropical e subtropical. Campinas, São Paulo 2011.

OLIVEIRA, T. S. et al. Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, vol. 14, n. 3, p. 399–411, 2014.

PEREIRA, S. **Determinação de matéria orgânica (MO) e carbono orgânico total (COT) em perfil sedimentar ao longo dos rios Mutari e Jardim e prospecção tecnológica de amostrador de sedimentos**. 2018. 72 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) -IFBA, Porto Seguro, 2019.

PLOYCHOMPOO, S. et al. Fabricação de Zn-MOF-74 / poliacrilamida revestida com óxido de grafeno reduzido (Zn-MOF-74 / rGO / PAM) para remoção de As (III). **Physica E: Sistemas de baixa dimensão e nanoestruturas**, vol.125, 2020.

POZDNYAKOV, Ivan P. et al., Mechanistic investigation of humic substances assisted photodegradation of imipramine under simulated sunlight. **Science of the total environment**. vol. 738, n. 140298, 2020.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia plena**. vol.7, n. 5, p. 1–13, 2011.

SARAIVA, V. K. et al. Avaliação da qualidade de sedimentos - Estudo de caso: Sub-bacia do ribeirão espírito santo, afluente do Rio São Francisco. **Química Nova**, vol. 32, n. 8, p. 1995-2002, 2009.

SANTOS, T; PAES, L. Substâncias húmicas: um breve relato sobre sua importância e suas interações. **Rev. Educação pública**, 2016. Disponível em <https://educacaopublica.cecierj.edu.br/artigos/16/13/substancias-hmicas-um-breve-relato-sobre-sua-importancia-e-suas-interaes>> Acesso em 02 de set. 2020.

TADINI, A. M. **Gêneses de espodossolos amazônicos: Um estudo sobre a estrutura e a mobilidade da matéria orgânica.** 2017. 167f. Tese (doutorado em Química analítica e inorgânicas) - Universidade de São Paulo/Universidade de Toulon. São Carlos / Toulon, 2017.

TEIXEIRA, R. A; SOUZA, E. S; RODRIGUES F. A. Elementos potencialmente tóxicos e índices de poluição em solos e sedimentos do garimpo de Serra Pelada, Brasil. **Ciencia del Suelo**, vol. 35, n. 2, p. 377–384, 2017.

WNUK, E. et al. The effects of humic substances on DNA isolation from soils. **PeerJ**, Vol.8, 2020.

YI, C. et al. Co-sorption of natural organic matter and metal ions on minerals. **Journal of Agro-Environment Science**, vol. 37, pag. 1574-1583, 2018.

ZHANG, L. et al. Characteristics and significance of dissolved organic matter in river sediments of extremely water-deficient basins: A beiyun river case study. **Journal of Cleaner Production**, Vol. 277, 2020.

ZHANG, Z. et al. Binding mechanism between fulvic acid and heavy metals: Integrated interpretation of binding experiments, fraction characterizations, and models. **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 231, 2020

**UMA REVISÃO DE LITERATURA: ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS EM
PERFIL SEDIMENTAR AQUÁTICO E SUA INTERAÇÃO COM METAIS
PESADOS¹**

**A LITERATURE REVIEW: HUMIC AND FULVIC ACIDS IN AQUATIC
SEDIMENTARY PROFILE AND THEIR INTERACTION WITH HEAVY
METALS**

¹Manuscrito submetido ao periódico Ciência e Natura: <https://periodicos.ufsm.br/cienciaenatura/index>

RESUMO

Ao longo dos últimos anos numerosos casos de poluição no meio ambiente têm sido noticiado, principalmente por metais pesados, despertando preocupação ambiental e a necessidade de novas tecnologias para a remediação. Nessa perspectiva, os ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) surgem como um importante remediador pelas suas propriedades e capacidade de promover a interação e consequente estabilidade dos metais pesados, atuando na redução dos efeitos nocivos para o sistema aquático, solos e sedimentos. Logo, o estudo teve por objetivo apresentar por revisão bibliográfica a descrição de AH e AF, bem como, a relação existente com os metais pesados e os sedimentos aquáticos. Os registros foram obtidos a partir das bases Web of Science e Scopus e pela utilização das palavras-chave “*acids humic, acids fulvic, sediment and heavy metals*”. A análise bibliométrica e a avaliação de treze artigos científicos estabeleceram os principais resultados. Desta forma, ficou evidenciado que o AF é a fração mais reativa quando comparada ao AH, visto que apresentou maiores quantidades de grupos carboxílicos e fenólicos, para tanto, a complexação com os íons metálicos ocorre devido a presença destes compostos, dado que 100% dos artigos relataram a informação. A extração por via alcalina demonstrou eficiência maior nas extrações das substâncias (~80% de eficácia), enquanto as técnicas FTIR e UV-VIS são as mais utilizadas e eficientes na caracterização dos principais grupos funcionais. É importante frisar que não foi vislumbrado indícios de uma abordagem analítica padronizada para a determinação dos compostos e a pesquisa foi realizada buscando atingir este objetivo.

Palavras-chave: Meio ambiente, Poluição, Remediação, Metais pesados.

ABSTRACT

Over the past few years, numerous cases of pollution in the environment have been reported, mainly by heavy metals, raising environmental concerns and the need for new technologies for remediation. In this perspective, humic acids (HA) and fulvic acids (AF) appear as an important remedy for their properties and ability to promote the interaction and consequent stability of heavy metals, acting to reduce the harmful effects on the aquatic system, soils and sediments. Therefore, the present study aimed to present, through bibliographic review, the description of AH and AF, as well as the existing relationship with heavy metals and sediments. The records were obtained from the Web of Science and Scopus databases and by using the keywords “*acids humic, acids fulvic, sediment and heavy metals*”. Bibliometric analysis and the evaluation of thirteen scientific articles established the main results. Thus, it was evidenced that the AF is the most reactive fraction when compared to the HA,

since it presented greater amounts of carboxylic and phenolic groups, therefore, the complexation with the metal ions occurs due to the presence of these compounds, given that 100% of the articles reported the information. Alkaline extraction demonstrated greater efficiency in the extraction of substances (~ 80% efficiency), while the FTIR and UV-VIS techniques are the most used and efficient in the characterization of the main functional groups. It is important to note that there was no evidence of a standardized analytical approach for the determination of compounds and the research was carried out in order to achieve this objective.

Keyword: Environment, Pollution, Remediation, Heavy metals.

1. INTRODUÇÃO

Há cerca de 200 anos vem sendo estudadas as características e propriedades das SH nos solos. Porém, foi apenas nos últimos 30 anos que o interesse em sedimentos aquáticos aumentou, em razão do progresso da conscientização sobre a importância da qualidade da água para o consumo humano (Santos e Paes, 2016; Asaoka et al., 2020).

Os processos bioquímicos envolvidos na formação dessas substâncias ainda não são bem entendidos, existe pouco consenso e muitas dúvidas em relação às estruturas desses compostos (Wnuk et al., 2020). São destacados dois pontos principais: o acúmulo de informações e os desafios metodológicos. Contudo, diversos trabalhos têm sido feitos no sentido de elucidar a procedência de tais compostos (Fernandes, 2007; Loss et al., 2010; Primo et al., 2011; Santos e Paes, 2016; Tadini, 2017).

Estima-se que o principal processo de formação dessas substâncias é a oxidação de substratos hidrolisados monoméricos, formando polímeros macromoleculares de coloração mais ou menos escura e elevada massa molecular (Xiangyun et al., 2020). Este processo é genericamente denominado humificação e pode ser influenciado por vários fatores externos (Tadini, 2017).

As SH são fracionadas de acordo com a solubilidade em meio aquoso, usualmente em AH, AF e HUM (Baldotto et al., 2013). Ressalta-se que os AH e AF são as frações mais importantes, pois são considerados os componentes reativos dominantes e os principais responsáveis pelos inúmeros processos físicos e químicos que ocorrem na MO de solos e sedimentos (Muller, 2018). As SH possuem massa que varia de centenas a milhares de unidade de massa atômica e são bastante resistentes à degradação química e biológica (Wnuk et al., 2020). Yi et al. (2018), relata que as SH é o fator determinante no controle do comportamento geoquímico e do progresso da complexação com metais pesados.

Os metais pesados, são responsáveis inicialmente pela contaminação do solo em áreas cultiváveis, e posteriormente podem ser facilmente transportados para corpos d'água, aumentando as

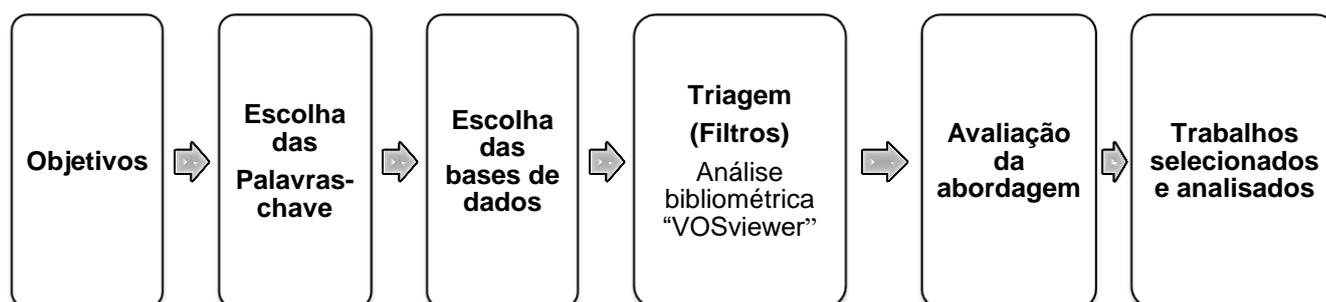
concentrações em sedimentos (Ferreira et al., 2010; Latif et al., 2020; Liu et al., 2020). Nos sedimentos os metais pesados existem em várias formas químicas e a depender da forma podem apresentar diferentes comportamentos físicos e químicos em termos de interação, mobilidade, disponibilidade biológica e toxicidade potencial (MA et al., 2016). Dessa maneira, um melhor entendimento das frações AH e AF podem ajudar no esclarecimento dos mecanismos responsáveis pela complexação, biodisponibilidade, mobilização e imobilização de espécies metálicas no sedimento (Primo et al., 2011; Baldotto, 2013; Bandeira, et al., 2019; Saeedi, et al., 2020; Tang et al., 2020).

Sendo assim, o presente estudo teve como objetivo apresentar uma síntese do atual conhecimento na literatura sobre as propriedades estruturais, extração, fracionamento e caracterização dos AH e AF, bem como, a relação existente entre estes e os metais pesados em perfil sedimentar aquático.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Trata-se de um estudo com coleta de dados realizada a partir de fontes secundárias, por meio da revisão integrativa. Esta é considerada a mais ampla abordagem metodológica referente às revisões, permitindo a inclusão de estudos experimentais e não-experimentais para uma compreensão completa de determinado assunto (Souza et al., 2010). O fluxograma abaixo representa as etapas de execução do estudo (Figura 3).

Figura 3. Fluxograma metodológico - etapas de uma revisão integrativa.



(Fonte: Elaborado pela autora, 2021)

Foi estabelecido objetivos para sintetizar as informações e o entendimento melhor sobre as propriedades estruturais, extração, fracionamento e caracterização das frações dominantes das SH (ácidos húmicos e fúlvicos), bem como, a avaliação da relação existente com os metais pesados em perfil sedimentar aquático.

As palavras-chave escolhidas foram “*acids humic, acids fulvic, sediment and heavy metals*” e as bases de dados *Web of science, SciELO* e *Scopus* foram utilizadas, considerando que são

plataformas referenciais de citações científicas projetadas para apoiar pesquisas científicas e acadêmicas (Costa, 2020). E assim, em janeiro de 2021 a busca por documentos e seleção por tópicos (título, resumo, palavras-chave) foi realizada.

Os termos foram usados na língua inglesa para abranger um número maior de publicações e ficaram entre aspas e ligados pela palavra "AND" para que somente artigos científicos com os termos específicos fossem selecionados. A escolha destas palavras foi realizada por ser estes os termos mais repetidos em artigos da área de ciências do solo e sedimentos, além de representarem as frações mais reativas das SH e algumas das principais expressões em debates ambientais.

Primeiramente a busca geral foi realizada pelas palavras-chave. Logo após, estabelecido critérios de triagem baseada em tipo e anos de publicação e uma nova busca foi realizada. Automaticamente foram incluídos na busca: a) artigos científicos publicados em português, inglês e espanhol; b) artigos na íntegra que retratasse a temática referente; c) artigos publicados e indexados nos referidos bancos de dados nos últimos cinco anos.

Por fim, realizou-se a análise bibliométrica a partir do *software* VOSviewer (2021). As principais relações de base, tais como: principais autores, países e palavras-chave com essa abordagem foram estabelecidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira busca, considerando as palavras-chave pré-definidas e as bases de dados resultou em um total de 95 documentos, sendo 54 encontrados pela Web of Science, 0 pela SciELO e 41 pela Scopus. Vale ressaltar que essa busca não passou por nenhum filtro.

3.1 Bases de dados: Web of Science, SciELO e Scopus

Para a segunda busca foram estabelecidos critérios de triagem denominados filtros I e II, respectivamente, “anos de publicação” e “tipo de publicação”. Somente documentos publicados de 2016 a 2020 do tipo artigos científicos foram selecionados. Automaticamente foram excluídos da busca: a) livros ou capítulos de revistas; b) estudos de delineamento teórico e revisões integrativas ou sistemáticas; c) dissertações e teses; d) artigos publicados anteriores a 2016. A Tabela 1 apresenta os dados referente a triagem da revisão integrativa de forma mais sucinta, evidenciando os procedimentos por etapa e as bases de dados utilizadas.

Tabela 1.Triagem da revisão integrativa

ETAPAS	TRIAGEM	Web of Science	SciELO	Scopus	Total
1	1° Busca: (" <i>acids humic, acids fulvic, sediment and heavy metals</i> ")	54	0	41	95
2	2° Busca: <i>Filtro I-</i> Anos da Publicação (2016 a 2020)	23	0	12	35
3	<i>Filtro II-</i> Tipo de publicação (somente artigos científicos)	22	0	12	34
4	Avaliação da abordagem (título, palavras-chave e resumo)	22	0	12	34
5	Artigos lidos na íntegra)-Análise bibliométrica	9	0	8	17
6	Artigos excluídos após leitura completa	2	0	2	4
Total de artigos selecionados e analisados		7	0	6	13

(Fonte: Elaborado pela autora, 2021)

A partir da aplicação dos filtros I e II, a segunda busca resultou em 34 artigos científicos, sendo 22 disponíveis pela Web of Science, 0 pela SciELO e 12 pela Scopus, o que representou 35,78% do total de documentos disponíveis. Posteriormente a avaliação do título, palavras-chave e resumo dos trabalhos, dezessete (17) artigos foram excluídos por estarem duplicados nas bases de dados e/ou não abordarem a relação direta entre os termos pesquisados, restando dezessete (17) artigos científicos que foram na sequência lidos na íntegra e utilizados na análise bibliométrica.

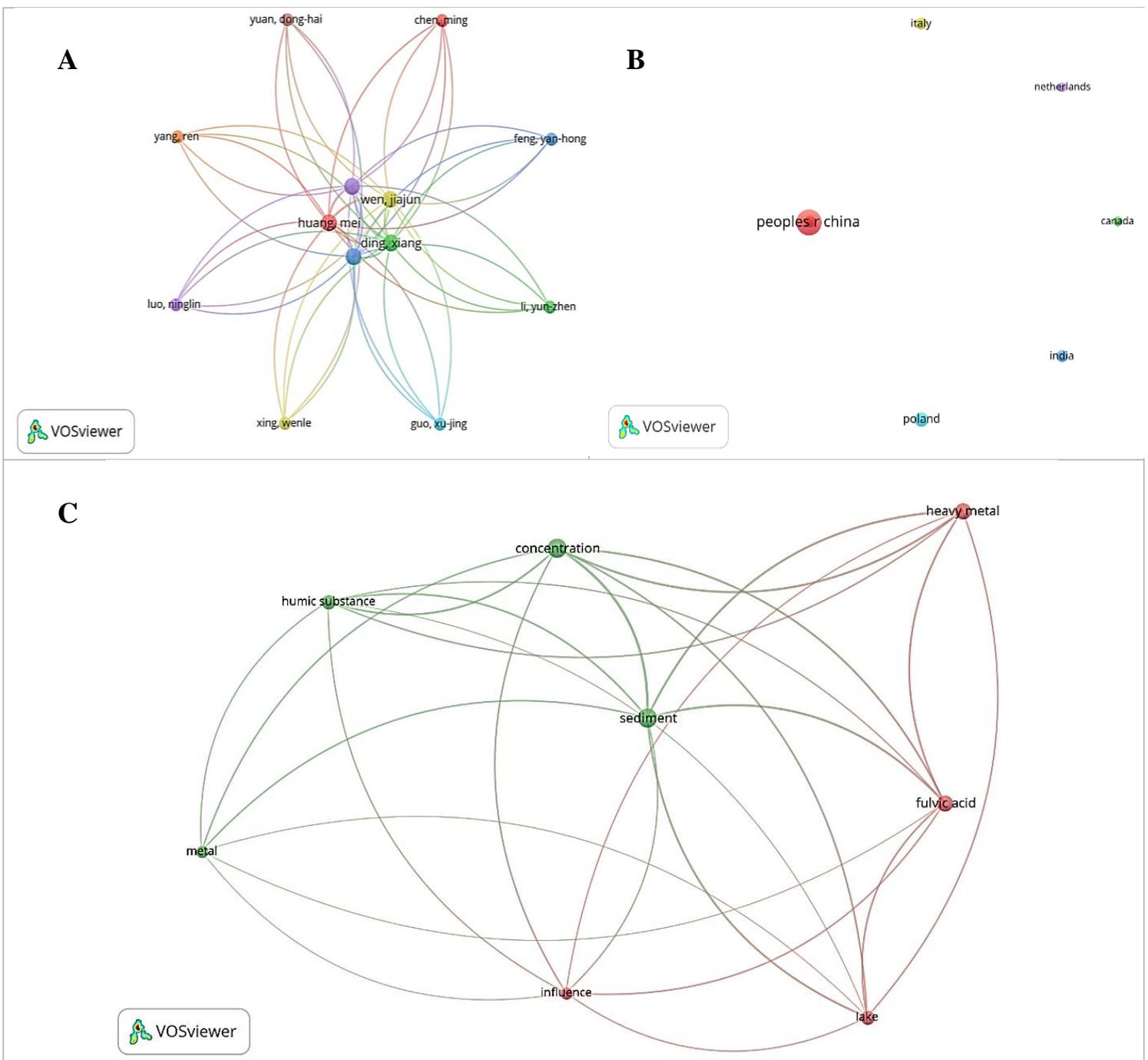
3.2 Análise bibliométrica: VOSviewer

A bibliometria pode ser compreendida como a análise quantitativa e estatística utilizada para descrever padrões de publicação dentro de um dado campo da literatura (SOARES et al., 2016). Logo, os estudos bibliométricos desempenham um papel importante na comunicação das descobertas mais recentes da pesquisa e na publicação de artigos que contenham o desenvolvimento em qualquer campo do conhecimento. Nessa perspectiva o VOSviewer surge como uma ferramenta importante.

Conhecido como um software bibliométrico, o VOSviewer tem se mostrado muito eficaz para construção e visualização de redes. Essas redes podem incluir, periódicos, pesquisadores ou

publicações individuais, e podem ser construídas com base em relações de citação, acoplamento bibliográfico, co-citação ou coautoria (VOSviewer, 2021). O mesmo oferece a funcionalidade de mineração de texto que pode ser usada para construir e visualizar redes de co-ocorrência de termos importantes extraídos de um corpo de literatura científica. Logo, o estudo em questão fez uso do software VOSviewer (2021) para suas análises, utilizando como dados precisos dezessete (17) artigos científicos obtidos após o processo de triagem de busca. Os resultados da análise são apresentados na Figura 4.

Figura 4. Análise dos principais autores (A), países (B) e palavras-chave (C)



(Fonte: Elaborado pela autora com auxílio do sistema VOSViewer, 2021)

Os resultados apresentados na Figura 4 geraram uma análise descritiva e temporal, contextualizando a produção científica (publicações e citações), os principais trabalhos na área, autores, países mais relevantes e palavras-chave, pelos rankings e mapas de cocitação.

Com base na análise, tanto para a Web of Science quanto para Scopus, na condição autor *versus* citação, os autores que mais se destacam com publicações nessa área são: Ding, Huang, Jiajun, Wen e Xiang, isto é, são os autores cujos trabalhos tipicamente são referenciados conjuntamente em um mesmo domínio, denotando proximidade entre os temas por eles abordados. Vale ressaltar que 2 dos principais autores (Ding e Huang), encontram-se dentro dos treze (13) artigos selecionados para análise e discussão deste trabalho. A análise bibliométrica mostrou que os principais autores estão localizados no centro da figura 4A, interligados entre si e com os demais autores, indicando uma forte relação de citação entre eles. Portanto, os autores em destaque são os que apresentam maior representatividade, dado que todos os outros autores estão conectados a eles, apontando qualidade e números significativos de publicações. A rede de cocitação gerou 5 *clusters* distintos centralizados (cores verde, vermelho, amarelo, azul e roxo).

É importante salientar que 86,3% dos artigos selecionados são da área de ecologia de ciências ambientais, vindo na sequência engenharia ambiental e saúde pública ambiental ocupacional, ambos com 13,6% (Figura 5). Observa-se que a temática abordada nesse estudo é um assunto multidisciplinar de ordem global, visto que apresenta publicações praticamente em todas as áreas de pesquisa.

Figura 5. Distribuição dos artigos por área



(Fonte: Elaborado pela autora, 2021)

No tocante aos países, a China apresenta o maior número de publicações de objeto do tema (Figura 4B), representando aproximadamente 50% dos artigos obtidos (ou seja, é o país com o maior quantitativo de artigos com a abordagem AH e AF), seguido da Polônia, Itália e Índia. Neste quesito o Brasil foi inexpressivo, visto que o país não foi registrado no mapa de análise.

Na avaliação da ocorrência de palavras-chave, foi verificado que as principais na análise bibliométricas foram: sedimentos, metais pesados, ácido fúlvico, concentração e substâncias húmicas. Isso já era de ser esperar, posto que são os principais termos utilizados e citados em artigos da área. Além disso, estes termos representam três das quatro palavras-chave apresentadas neste estudo. A figura 4C apresentam os maiores *cluters*, destacando a importância das palavras-chave para a área, corroborando assim com os critérios de confiabilidade e validade utilizado neste estudo.

3.3 Seleção de artigos

Após leitura na íntegra dos dezessete (17) artigos científicos, 4 artigos foram excluídos por não avaliarem as propriedades e características dos AH e AF, restando apenas treze (13) artigos científicos, sendo 7 disponíveis pela Web of Science, 0 pela SciELO e 6 pela Scopus.

A amostragem final deste trabalho foi constituída pela seleção e análise destes treze (13) artigos científicos, representando 13,68 % do total de documentos disponíveis antes dos filtros estabelecidos (1º busca) e 38,23 % do total de documentos disponíveis depois dos filtros estabelecidos (2º busca). A Tabela 2 apresenta os treze (13) artigos científicos selecionados para avaliação. Destaca-se o título dos trabalhos, nomes dos autores e anos de publicações.

É importante ressaltar que das treze publicações, quatro descreveram diretamente o AH, quatro os AF e cinco os dois (AH e AF). De forma complementar o ano 2019 foi o destaque, visto que teve a maior quantidade de artigos publicados na área do conhecimento.

Tabela 2. Artigos selecionados segundo as bases de dados Web of Science e Scopus

	TÍTULO DO ARTIGO	AUTORES	ANO DE PUBLICAÇÃO
WEB OF SCIENCE			
1	A influência da quantidade e qualidade da matéria orgânica do sedimento na potencial mobilidade e toxicidade de oligoelementos no sedimento de fundo.	Baran et al.,	2019
2	Investigação <i>in situ</i> da relação intrínseca entre o comportamento de protonação e as características de AH em sedimentos.	Huang et al.,	2019
3	Características e interações de metais pesados com ácido húmico em solo de área de mineração de ouro a montante de uma fonte metropolitana de água potável.	Ding et al.,	2019
4	O papel dos principais grupos funcionais: evidências múltiplas dos experimentos de ligação de metais pesados em ácidos fúlvicos naturais extraídos de sedimentos de lagos.	Li et al.,	2018
5	Características do arsênio em substâncias húmicas extraídas de sedimentos orgânicos naturais.	Hara et al.,	2018
6	O conteúdo e a composição da matéria orgânica nos sedimentos de fundo do reservatório Rybnik - estudos preliminares.	Baran et al.,	2018
7	Partição de tamanho e comportamento de mistura de metais traço e matéria orgânica dissolvida em um estuário do sul da China.	Wang et al.,	2017
SCOPUS			
8	Mecanismo de ligação entre ácido fúlvico e metais pesados: interpretação integrada de experimentos de ligação, caracterizações de fração e modelos.	Zhang et al.,	2020
9	Substâncias húmicas do composto de lixo verde: Um agente de lavagem eficaz para a remoção de metais pesados (Cd, Ni) de sedimentos contaminados.	Zhang et al.,	2019
10	Substâncias húmicas dissolvidas fornecidas como potencializadores de adsorção de Cu, Cd e Pb por dois sedimentos de mangue diferentes.	Pittarello et al.,	2019
11	Quando os solos se transformam em sedimentos: armazenamento em grande escala de solos em areias e lagos e o impacto da cinética de redução nos metais pesados e liberação de arsênio para as águas subterrâneas.	Vink et al.,	2017
12	Características de ligação do Pb ²⁺ ao ácido fúlvico natural extraído dos sedimentos no lago Wuliangsuhai, planalto interno da Mongólia, P. R. China	Wang et al.,	2016
13	Estudo comparativo de substâncias húmicas sedimentares isoladas de ambientes marinhos costeiros contrastantes por análise química e espectroscópica.	Zhang et al.,	2016

(Fonte: Elaborado pela autora, 2021)

De acordo com a Tabela 2 é possível observar que a maioria das publicações, no próprio título já estabelecem alguma relação MO-AH/AF e/ou SH-AH/AF com os diferentes metais. Além disso, muitos autores avaliam o comportamento e influência do complexo formado nesta relação.

3.4 Análise: Ácidos húmicos (AH) e Ácidos fúlvicos (AF)

3.4.1 Propriedades gerais e aspectos estruturais

Os AH e AF são compostos originados a partir da extração e fracionamento das SH (Zhang et al., 2016; Vink et al., 2017; Li et al., 2018; Zhang et al., 2020). Esse conceito é bastante comum nos artigos selecionados, uma vez que aproximadamente 90% relataram a informação.

Segundo Huang et al. (2016), os AH são definidos como a fração das SH solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido diluído. Ding Hj et al. (2019), complementam que o AH é composto por macromoléculas de massa molecular relativamente elevada e apresenta uma coloração escura. Os autores relatam que a composição química, massa molecular aparente, grupo funcional contendo oxigênio, estrutura alifática e estrutura aromática dos AH de diferentes regiões podem variar.

Com relação aos AF, Zhang et al. (2020) definem como sendo a fração das SH solúvel em todo o intervalo de pH, ou seja, na faixa de 0 a 14, solúvel em meio alcalino e em meio ácido diluído. Segundo os autores os AF são constituídos, sobretudo, por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos, que são mais reativos do que as demais frações pela maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos presentes.

Wang et al. (2017) também definem os AF. Segundo os autores, são frações de baixa massa molecular e forte fluidez, quando comparados aos AH. Podem aderir ou se fundir com minerais em sua estrutura molecular, uma vez que apresentam alta atividade biológica e capacidade redox.

Conforme os autores, Wang et al. (2016), os AF possuem grupos funcionais contendo oxigênio ativo (fenólico, alcoólico-OH, ac. carboxílico, etc.) em maior extensão e grupos amino e sulfidril em menor. Li et al. (2018) complementam que a fração de AF desempenha papéis importantes na remoção de metais pesados e consequente recuperação de recursos, visto que estão amplamente distribuídos em água, solos e sedimentos e são componentes das SH com funções mais reativas.

É importante salientar que essas definições e propriedades dos AH e AF são de total consenso na literatura, visto que são informações repetidas ao longo da leitura dos 13 artigos selecionados (Zhang et al., 2016; Wang et al., 2016; Wang et al., 2017; Vink et al., 2017; Li et al., 2018; Hara et

al., 2018; Baran et al., 2018; Baran et al., 2019; Huang et al., 2019; Ding et al., 2019; Zhang et al., 2019; Pittarello et al., 2019; Zhang et al., 2020).

Em termos de fórmula molecular os AH possuem massa molecular relativa maior em relação aos AF, tendendo a ter mais aromáticos e menos ácidos carboxílicos do que os AF, possivelmente por possuírem maior conteúdo de estruturas tipo polissacarídeos (Huang et al. 2019). As composições médias de unidades básicas de AH e AF são respectivamente $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S_2$ e $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$. Os AH apresentam maior teor de carbono, menor de oxigênio e teor similar de hidrogênio que os AF (Vink et al., 2017).

Segundo os autores, tanto os AH quanto os AF reagem com relação aos metais pesados, especialmente em função da presença de grupos funcionais que contêm oxigênio, no entanto, é importante ressaltar que os AF são evidenciados no decorrer de trabalhos Wang et al., 2016; Li et al., 2018; Zhang., et al 2020, como a fração mais reativa, uma vez que apresentam maiores quantidades de grupos funcionais, responsáveis pela reação de complexação com metais pesados.

3.4.2 Extração e fracionamento

Em relação a extração e fracionamento, 100% dos artigos selecionados relataram que as SH são fracionadas em função de sua solubilidade em três principais resultados, AH, AF e humina. A tabela 3 aborda alguns procedimentos de extração das espécies AH e AF adotados.

Tabela 3. Procedimento de extração/fracionamento adotado pelos autores selecionados

AUTORES	LOCAL DE ESTUDO	EXTRAÇÃO/FRACIONAMENTO	EXTRATOR	AMOSTRA
Baran et al. (2019)	Sedimentos do reservatório Rybnik, Polônia.	Extração realizada a partir de solução de pirofosfato de sódio e uma base sódica;	0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₄ P ₂ O ₇ e 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH	Sedimentos (0-15 cm)
Huang et al. (2019)	Sedimentos no Lago Dongting, China.	Extração realizada de acordo com o método proposto pela sociedade Internacional de substâncias húmicas (SISH).	HCl 0,1 mol.L ⁻¹ ; NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	Sedimentos (0-20 cm)
Ding et al. (2019)	Solo da área do reservatório de Miyun, Pequim.	Extração realizada de acordo com o método proposto pela SISH.	HCl 0,1 mol.L ⁻¹ ; NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	Solos (0-20 cm)
Li et al. (2018)	Sedimentos do Lago WLSH, Bayan Nur, Mongólia Interior da China.	Extração adaptada (SISH).	NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	Sedimentos (0-20 cm)

Hara et al. (2018)	Sedimento orgânico das regiões aluviais marinhas e terrestres na prefeitura de Hokkaido, Japão.	Extração com base em Kondo (1979) e Sociedade Japonesa de Substâncias Húmicas (2007).	HCl 0,1 mol.L ⁻¹ ; NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	Sedimentos (0-15 cm)
Baran et al. (2018)	Sedimentos do fundo do reservatório Rybnik, Silésia, Polônia.	Extração realizada a partir de solução de pirofosfato de sódio e uma base sódica;	0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₄ P ₂ O ₇ e 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH	Sedimentos (0-15 cm)
Wang et al. (2017)	Estuário do rio Jiulong, costa sudeste da China.	_____	_____	Água
Zhang et al. (2020)	Sedimento do Lago Wuliangsuhai (WLSH), China.	Extração realizada de acordo com o método proposto pela SISH.	10 L de HCl mol.L ⁻¹ ; 10 L de NaOH 0,1 mol/L	Sedimentos (0–20 cm)
Zhang et al. (2019)	Compostagem; Remoção de Cd e Ni de sedimentos contaminados.	Extração de SH; metodologia de Jouraiphy et al.2005	HCl 0,1 mol.L ⁻¹ ; NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	Sedimentos seco;
Pittarello et al. (2019)	Sedimentos florestais de mangue; Rios Benevente (RB) e baía de Vitória (MO).	Extração realizada de acordo com o método proposto pela SISH.	HCl 0,1 mol.L ⁻¹ ; NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	Sedimentos (0–10 cm)
Vink et al. (2017)	Solos contaminados por metais pesados.	Procedimento analítico em lote aplicado para identificar e quantificar as frações reativas de matéria orgânica dissolvida.	HCl 6 mol.L ⁻¹ , KOH 0,1 mol.L ⁻¹	Solos
Wang et al. (2016)	Sedimento natural do Lago Wuliangsuhai, China.	AF extraído com NaOH 0,1 mol, seguido da acidificação com HCl 6 mol / L (SISH).	NaOH 0,1 mol.L ⁻¹ ; HCl 6 mol.L ⁻¹	Sedimentos (0-20 cm)
Zhang et al. (2016)	Sedimentos isolados de ambientes marinhos costeiros contrastantes.	Extração realizada de acordo com o método proposto pela SISH.	HCl 0,1 mol.L ⁻¹ ; NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	Sedimentos (0-20 cm)

Baran et al. (2018), destacam em seu trabalho que um dos métodos mais utilizados consiste de um tratamento inicial com HCl 0,1 mol L⁻¹, seguido de extração com solução de NaOH, KOH/KCl 0,1 mol L⁻¹. Ding et al. (2019) e Huang et al. (2019) reforçam a informação. Os autores revelam que a separação das frações pode ser feita por meio da ionização com extratores alcalinos e que soluções como hidróxido de sódio/potássio aquoso e pirofosfato de sódio têm sido amplamente utilizadas como extratores.

Estas informações podem ser confirmada na Tabela 3. Observa-se que o método de extração alcalina a partir da solução de hidróxido de sódio apresentou-se como mais utilizado nas abordagens experimentais, visto que possui maior capacidade de extração (~80% de eficácia), maior facilidade de retirada (purificação) do extrator e baixo custo, além de não demandar cuidados especiais no laboratório. É importante frisar que esse método é recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SISH) e tem sido amplamente utilizado (Zhang et al., 2016; Wang et al., 2016; Wang et al., 2017; Vink et al., 2017; Li et al., 2018; Hara et al., 2018).

Foi possível observar ainda que o tipo de amostra predominante nas análises foi o sedimento, onde depois de coletado, armazenado e tratado passou pelo processo de extração para obtenção da MO, SH e consequente obtenção das frações AH e AF. Salienta-se que a quantidade de amostra coletada variou de 0,5 kg a 1,5 kg obedecendo um parâmetro de 0 a 20 cm de profundidade.

3.4.3 Caracterização por técnicas espectroscópicas

Segundo Zhang et al. (2020), diferentes técnicas têm sido utilizadas como ferramentas importantes no avanço da caracterização de frações húmicas de solos e sedimentos. Destacam-se a FTIR, a UV-VIS, a RMN, a CG e a ICP-MS, como as técnicas mais utilizadas. No entanto, é importante salientar que muitas dessas técnicas nem sempre são acessíveis por serem complexas e requererem equipamentos de alto custo de aquisição e manutenção o que pode está limitando o desenvolvimento dessa abordagem em alguns países em desenvolvimento (Figura 3B).

A FTIR e a UV-VIS demonstraram ser as técnicas espectroscópicas mais citadas e utilizadas nos artigos avaliados. Aproximadamente 60% dos autores, a exemplo de Wang et al. 2016; Li et al. 2018; Baran et al. 2019; Zhang et al. 2020 a utilizaram associadas a outras abordagens metodológicas para avaliação das propriedades e composição química estrutural dos AH e AF. Essas técnicas possuem caráter qualitativo e são muito eficientes na caracterização dos principais grupos funcionais destes compostos.

Baran et al. (2019), destaca em seu estudo a utilização da técnica FTIR para conhecer e determinar a estrutura e composição dos AH e AF. Segundo os autores quando comparada a outras técnicas espectroscópicas, a FTIR fornece maior quantidade de informações pelas definições das bandas de absorção, sendo possível acessar a funcionalidade das frações AH e AF, especialmente de grupos oxigenados, proteínas, polissacarídeos e proporção de grupos aromáticos/alifáticos e hidrofílicos/hidrofóbicos.

A fim de compreender o comportamento das SH e seus constituintes, Wang et al. (2016), em seu estudo, extraiu e caracterizou por FTIR nove frações de AF. De acordo com o autor as intensidades dos picos na região de 3500-3100, 1730-1710 e 1650-1600 cm^{-1} respectivamente, são característicos dos AF. Eles demonstraram que as intensidades dos picos diminuíram das frações F1 para F9, indicando que havia menos grupos fenólicos, carboxílicos e aromático nas últimas frações.

Wang et al. (2016), ainda avaliou espectros de FTIR para o complexo AF-Pb (ácido fúlvico-chumbo), reforçando os resultados dos seus achados, de que existem vários picos específicos na região da impressão digital para este complexo. Zhang et al. (2020), em sua investigação, também comprovou por meio da análise por FTIR a presença de grupos funcionais específicos para AF. O autor relata a presença de picos na região de 610 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} e 3447 cm^{-1} geralmente associados a grupos hidroxila (-OH), carboxílicos (-COOH) e portadores de nitrogênio. Segundo o autor estes grupos representam substâncias semelhantes ao álcool e ao polissacarídeo.

No que se refere a espectroscopia do UV-VIS, Zhang et al. (2019), relataram que essa técnica construiu o caminho para as outras técnicas espectroscópicas, no entanto, hoje raramente ela é usada como o principal método na análise estrutural de AH e AF. Isso porque espectros UV-VIS desses compostos, apresentam pouca definição, e a absorção decresce linearmente com o aumento do comprimento de onda fornecendo pouca informação estrutural.

Adicionalmente, Li et al. (2018), destacam que a UV- VIS é uma técnica de fácil manuseio, rapidez e baixo custo operacional, contudo, possui baixos limites de detecção para frações húmicas. Os autores relatam ainda que o maior interesse na espectroscopia de UV-VIS reside em análises qualitativas. Em seu estudo, Li et al. (2018) fizeram o uso da técnica, entretanto, é importante destacar que o método foi realizado juntamente com outras abordagens metodológicas, tais como, análise de elemento, titulação de grupos funcionais e teor de acidez total.

3.4.4 Interação com metais pesados

A capacidade de interação com metais pesados talvez seja a propriedade mais importante dos AH e AF em relação a solos, sedimentos e águas, 100% dos artigos abordaram essa propriedade como

sendo a principal informação de base (Zhang et al., 2016; Li et al., 2018; Ding et al., 2019; Zhang et al., 2020).

A partir da avaliação dos artigos, constatou-se que grande parte dos objetivos estabeleciam alguma relação entre AH e/ou AF e metais pesados, demonstrando a existência de consenso entre os termos. Todavia, cabe ressaltar a complexidade da sequência metodológica retratada pelo autores, uma vez que vários procedimentos físicos, químicos e analíticos foram descritos e determinados para fim de comprovação da relação (AH/AF e metais pesados).

Segundo Baran et al. (2018), as interações podem acontecer através de adsorção, reações de troca catiônica e por complexação. As reações de complexação são as mais importantes, pois afetam profundamente a forma como esses metais se apresentam, modificando a sua solubilidade, carga e potencial redox.

Para Li et al. (2018), os AH e AF possuem uma grande afinidade pelos cátions de metais, de maneira que os extraem da coluna de água por meio de processos como, quelação de íons metálicos, reações de troca catiônica e formação de complexos com outros constituintes inorgânicos, como óxidos metálicos e argila.

Segundo Baran et al. (2019) o pH é um fator que influencia nas interações entre essas substâncias (AH e AF) e os íons metálicos, pois em pH baixo, ou seja, inferior a 7, os íons metálicos são solúveis, estando na forma $M^+_{(aq)}$, sendo os AH não solúveis e os AF solúveis. A temperatura do ambiente também é uma variável a ser considerada, uma vez que afeta os processos de interação AH/AF-Metal.

Zhang et al. (2020) comprovou a estabilidade dos íons metálicos cobre, chumbo e cádmio para o AF. Observou-se que grupos funcionais portadores de oxigênio possuem pares de elétrons disponíveis, atuando com base de Lewis em reação ácido e base com o metal. Os autores relatam que estas características foram fatores dominantes para a ligação de AF-íons metais. Os resultados de caracterização pré e pós-adsorção indicaram que os grupos fenólicos dos AF tiveram uma maior contribuição para se ligar com Pb^{2+} do que com Cd^{2+} e Cu^{2+} (Zhang et al. 2020).

De forma complementar, Li et al. (2018), descreve que os AF apresentam os principais grupos funcionais para a ligação de metais pesados durante o processo de adsorção. Os grupos fenólicos, carboxílicos e contendo nitrogênio são os principais que fornecem sítios de ligação para os metais pesados, sendo a atração eletrostática o mecanismo chave durante o processo de adsorção.

Outro fator importante é descrito por Pittarello et al. (2019), onde avaliam a interação de SH extraídas de sedimentos de manguezais com teores de ferro, argila e carbono orgânico significativamente diferentes, na presença de concentrações de cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb) de até 1000 mg L^{-1} . Conforme os resultados experimentais as amostras apresentaram

comportamentos diferentes em termos de dinâmica de adsorção e afinidade iônica para sítios ativos no sedimento.

Complementando, Gogoi et al. (2020) em seu estudo hidrogeoquímico, demonstraram que existe variações sazonais na concentração de metal, especiação e distribuição de fase geoquímica (dissolvida e particulada). De acordo com os autores as concentrações de zinco (Zn), cobre (Cu) e chumbo (Pb) foram dominantes nas formas dissolvida e total (~ 70-80%) principalmente durante os períodos pré-moção e monção, refletindo fontes naturais e / ou antropogênicas e escoamento de captação de áreas urbanas próximas. Para Cr e Cd as formas particuladas foram observadas como frações principais (> 95%) durante a estação das monções, o que pode ser explicado pela existência de altos níveis orgânicos e sedimentos de grãos finos do leito do rio devido a fontes litogênicas. É importante frisar que as informações apresentadas aqui são de total consenso na literatura, conferindo a este estudo um caráter singular.

4. CONCLUSÃO

Muitos são os trabalhos de pesquisa que buscam melhorar a seletividade e a sensibilidade dos métodos para a determinação dos AH e AF. No entanto, devido à heterogeneidade desses compostos, não foi vislumbrado indícios de uma abordagem analítica padronizada que forneçam dados precisos sobre estes, observa-se que pesquisas em vários países têm sido feitas buscando este objetivo.

A partir da análise dos artigos, evidenciou-se que as frações de AF, quando comparada aos AH, apresentaram maiores quantidades de grupos carboxílicos e fenólicos, o que os tornou mais importantes na reação de complexação com metais pesados. De forma complementar, o método por extração alcalina demonstrou-se o melhor nas abordagens experimentais de obtenção de AH e AF (~80% de eficácia). O que já era de se esperar, visto que esse método é proposto pela SISH, e amplamente utilizado pelos pesquisadores.

No que se refere as técnicas espectroscópicas, a FTIR e UV-VIS se mostraram mais eficientes na caracterização dos principais grupos funcionais. Aproximadamente 60% dos artigos utilizaram essas técnicas associadas a outras abordagens metodológicas para avaliação das propriedades e composição química estrutural dos AH e AF.

5. REFERÊNCIAS

- ASAOKA, Satoshi. et al. Organic matter degradation characteristics of coastal marine sediments collected from the seto inland sea, japan. **Marine Chemistry**, Japão, vol. 225, n. 20, p.1-7, jul. 2020.
- BALDOTTO, Maribus. et al. Frações da matéria orgânica e propriedades redox de substâncias húmicas em sedimentos de oceanos profundos. **Química Nova**, vol.36, n.9, p.1288-1295, jul. 2013.
- BANDEIRA, Michele. et al. Impactos ambientais de rios com nascentes em unidade de conservação: avaliação preliminar dos rios mutari e jardim, Santa Cruz Cabrália, Bahia. **Revista gestão sustentabilidade ambiental**, Florianópolis, vol. 8, n.3, p.389-417, jul/set. 2019.
- BARAN, Agnieszka. et al. The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. **Environmental geochemistry and health**, vol. 41, n.6, p.2893-2910, jun. 2019.
- BARAN, Agnieszka. et al. The content and composition of organic matter in bottom sediments of the Rybnik reservoir - preliminary studies. **Geology geophysics and environment**, vol.44, n.3, p. 309-317, agost. 2018.
- DING, Huaijian. et al. Characteristics and interactions of heavy metals with humic acid in gold mining area soil at a upstream of a metropolitan drinking water source. **Journal of geochemical exploration**, vol.200, n.19, p. 266-275, set. 2019.
- FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfas**. Tese (Doutorado em Química analítica)- Universidade federal de santa catarina. 149p, 2007.
- FERREIRA, A; HORTA, M; CUNHA, C. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, vol.10, n.2, p.229-241, jun. 2010.
- HARA, Junko. et al. Characteristics of arsenic in humic substances extracted from natural organic sediments. **Environmental science and pollution research**, vol. 25, n.16, p.15680-15691, mar. 2018.
- HUANG, Mei. et al. In situ investigation of intrinsic relationship between protonation behavior and HA characteristics in sediments. **Science of the total environment**, vol. 683, n.15, p. 258-266, set. 2019.
- LATIF, Abdul. et al. Remediation of heavy metals polluted environment using fe-based nanoparticles: Mechanisms, influencing factors, and environmental implications. **Environmental Pollution**, vol. 264, n.20, p.1-15, set. 2020.
- LI, Hao. et al. The role of major functional groups: Multi-evidence from the binding experiments of heavy metals on natural fulvic acids extracted from lake sediments. **Ecotoxicology and environmental safety**, vol.162, n.18, p.514-520, out. 2018.
- MA, Xiaoling. et al. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the yellow river using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, vol.144, n.16, p. 264-272, fev.2016.

MULLER, François. Exploring the potential role of terrestrially derived humic substances in the marine biogeochemistry of iron. **Frontiers in Earth Science**, vol.159, n.6, p.1-20, out. 2018.

PITTARELLO, Marco. Dissolved humic substances supplied as potential enhancers of cu, cd, and pb adsorption by two different mangrove sediments. **Journal of Soils and Sediments**, vol.19, n.3, p.1554-1565, out. 2018.

PRIMO, C.; MENEZES, C.; SILVA, O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia plena**, vol. 7, n. 5, p.1-13, jun. 2011.

SAEEDI, M, et al. Effect of Co-existing Heavy Metals and Natural Organic Matter on Sorption/Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil: A Review. **Pollution**, vol. 6, n.1, p.1-24, set. 2020.

SANTOS, T.; PAES, L. Substâncias húmicas: um breve relato sobre sua importância e suas interações. **Revista Educação pública**, vol.16, n.13, p.1-6, jun. 2016.

SOARES, P. et al. Análise bibliométrica da produção científica brasileira sobre Tecnologia de Construção e Edificações na base de dados Web of Science. **Ambiente Construído**, vol. 16, n. 1, p. 175-185, Porto Alegre, 2016.

SOUZA, M; SILVA, M; CARVALHO, R. Revisão integrativa: o que é e como fazer. **Einstein (São Paulo)**, vol. 8, n.1, p.102-106, jun. 2010.

TADINI, A. M. **Gêneses De Espodossolos Amazônicos: Um Estudo Sobre a Estrutura e a Mobilidade Da Matéria Orgânica**. Tese (doutorado em Química analítica e inorgânicas) - Universidade de São Paulo/Universidade de Toulon. São Carlos / Toulon, 167p, 2017.

TANG, Wenzhong. et al. Evaluating heavy metal contamination of riverine sediment cores in different land-use areas. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, vol.14, n.6, p.1-11, jun. 2020.

VINK, J. et al. When soils become sediments: Large-scale storage of soils in sandpits and lakes and the impact of reduction kinetics on heavy metals and arsenic release to groundwater. **Environmental Pollution**, vol. 227, n.17, p.146-156, maio. 2017.

VOSVIEWER: Visualizing scientific landscapes. Versão 1.6.17: Leiden University, 2021. Disponível em: <<https://www.vosviewer.com/>>. Acesso em 20 de Fev. de 2021.

WANG, Wenhao. et al. Size partitioning and mixing behavior of trace metals and dissolved organic matter in a South China estuary. **Science of the total environment**, vol. 603 a 604, n .17, p.434-444, dez. 2017.

WANG, Jinghua. et al. Binding characteristics of Pb²⁺ to natural fulvic acid extracted from the sediments in lake wuliangshuai, inner mongolia plateau, P. R. china. **Environmental Earth Sciences**, vol. 75, n. 9, p. 1-11, abr. 2016.

WNUK, E. et al. The effects of humic substances on DNA isolation from soils. **PeerJ**, vol. 8, n. 9378, p.1-15, 2020.

XIANGYUN, S. et al. Stable isotopes reveal the formation diversity of humic substances derived from different cotton straw-based materials. **Science of the total environment**, vol. 740, n. 20, p.1-8, out. 2020.

YI, Ceng. et al. Co-sorption of natural organic matter and metal ions on minerals. **Journal of Agro-Environment Science**, China, vol. 37, n.8, p.1574-1583, out. 2018.

ZHANG, Zhenrui. et al. Binding mechanism between fulvic acid and heavy metals: Integrated interpretation of binding experiments, fraction characterizations, and models. **Water, Air and Soil Pollution**, vol. 231, n. 4, p.1-12, abr. 2020.

ZHANG, Siyu. et al. Humic substances from green waste compost: An effective washing agent for heavy metal (cd, ni) removal from contaminated sediments. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 366, n.19, p.210-218, mar.2019.

ZHANG, Yaoling. et al. Comparison study of sedimentary humic substances isolated from contrasting coastal marine environments by chemical and spectroscopic analysis. **Environmental Earth Sciences**, vol.75, n. 5, p.1-14, fev. 2016.

CONCLUSÃO GERAL

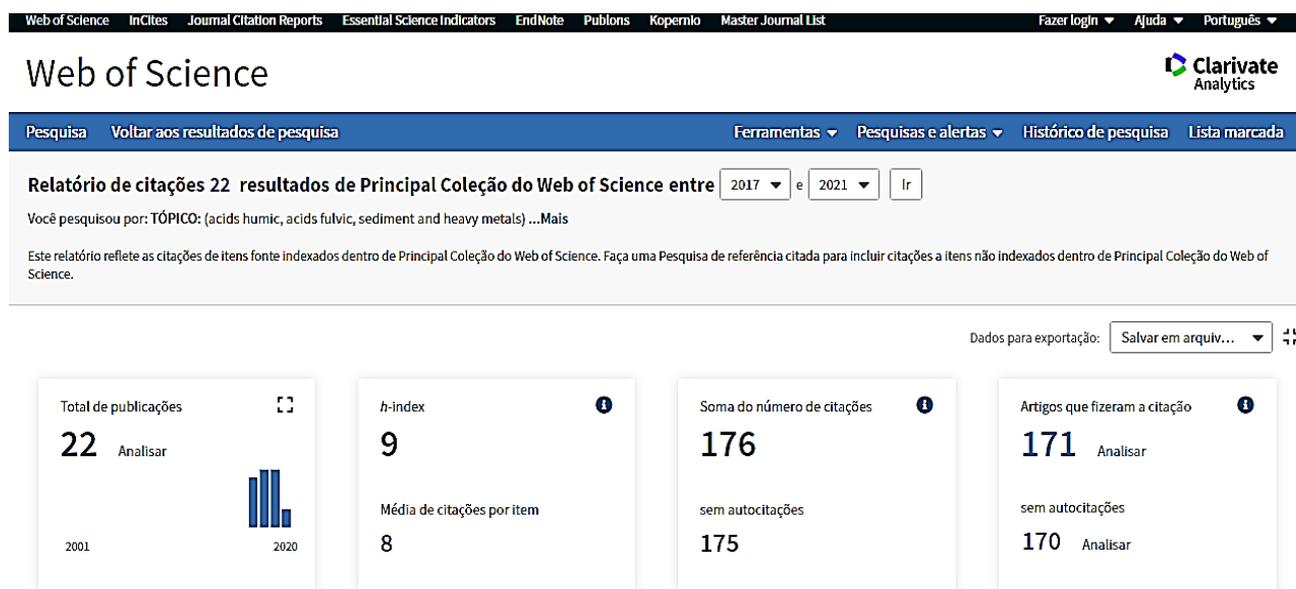
A revisão integrativa mostrou-se como uma ferramenta ímpar na realização deste estudo, uma vez que permitiu a síntese dos principais fundamentos, propriedades e características dos AH e AF apresentados pela literatura, além dos principais resultados representados pelas bases de dados (Anexo A e C).

A partir da análise dos resultados foi possível concluir que a temática abordada nesse estudo é um assunto multidisciplinar de ordem global, visto que apresenta publicações em vários países, e praticamente, em todas as áreas de pesquisa (Anexo B e C). Vale ressaltar que a China é o país com o maior número de publicações, enquanto que o Brasil apresenta poucas publicações na área, uma vez que não apareceu nos principais registros de análise (Figura 2B). Salienta-se a necessidade em mais investimentos brasileiros para este fim.

Em relação aos AH e AF, ficou demonstrado que muito pouco se sabe sobre os processos de reação desses compostos em sedimentos aquáticos, contudo, pesquisas buscando esclarecer melhor a origem, a forma estrutural e importância dessas substâncias estão aumentando consideravelmente no meio acadêmico.

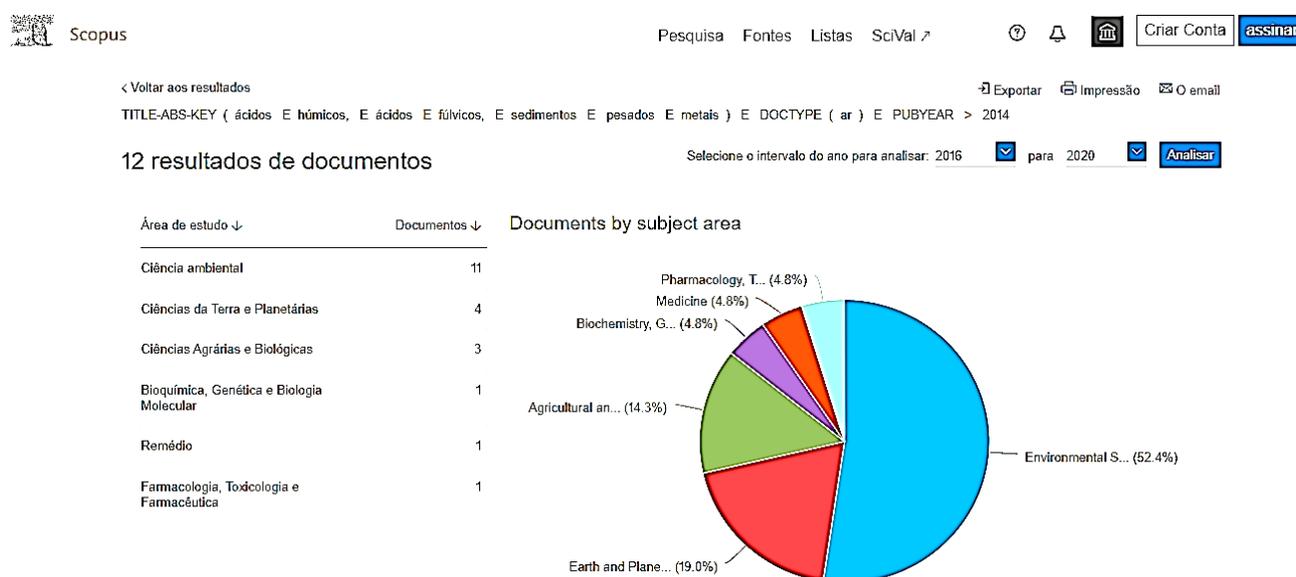
De forma complementar, foi possível verificar que a capacidade de interação com metais pesados é a propriedade mais importante dos AH e AF em relação a solos, sedimentos e águas, uma vez que, grande parte dos objetivos estabelecidos nos artigos (Anexo D), trouxe alguma relação entre SH/AH/AF e metais pesados, demonstrando que existe consenso entre estes termos. 100% dos artigos abordaram essa propriedade como sendo a principal informação.

Anexo A. Análise de resultados produzido pela base de dados Web of Science



(Fonte: Web of Science, 2021)

Anexo B. Análise de resultados produzido pela base de dados Scopus



(Fonte: Scopus, 2021)

Anexo C. Tabela resumo com os principais tópicos dos artigos avaliados

AUTORES	OBJETIVOS	METODOLOGIA RESUMIDA	PRICIPAIS RESULTADOS
Baran et al. (2019)	<ul style="list-style-type: none"> • Avaliar a influência do teor de frações da matéria orgânica na mobilidade e ecotoxicidade de elementos traço em sedimentos do reservatório Rybnik. 	<ul style="list-style-type: none"> • Análise das propriedades físico-químicas básicas de sedimentos de fundo e frações de matéria orgânica (tamanho de partícula, pH, potencial redox, Cot); • Análise Uv-vis, Ftir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Um maior teor de COT nos sedimentos aumentou significativamente a participação dos elementos na fração móvel potencial; • O Cu, Cd e Ni foram os elementos potencialmente mais tóxicos para a biota no reservatório Rybnik, contudo, a complexação com a matéria orgânica os tornou menos tóxicos; • A temperatura da água afeta significativamente o número de processos que ocorrem no reservatório, incluindo o aumento da mobilidade de oligoelementos.
Huang et al. (2019)	<ul style="list-style-type: none"> • Explorar in situ o comportamento de protonação de AH em sedimentos, combinando titulação espectrográfica com PARAFAC, modelo de ajuste gaussiano e análise 2DCOS. 	<ul style="list-style-type: none"> • Determinação de MO, pH. • Avaliação de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de correlação bidimensional (2DCOS). 	<ul style="list-style-type: none"> • Mudanças de intensidade dos fluoróforos do sedimento AH podem ser dependentes das características da estrutura (anel fundido ou não fundido) das espécies fenólicas no processo de protonação. • Em comparação com os grupos fenólicos, os grupos carboxil exibiu maior contribuição na resposta dos cromóforos ao processo de protonação do sedimento AH. • Além disso, a ligação do próton ao sedimento AH ocorreu primeiro em grupos carboxila e depois em grupos fenólicos.
Ding et al. (2019)	<ul style="list-style-type: none"> • Estudar o efeito dos AH na distribuição química dos metais pesados; 	<ul style="list-style-type: none"> • Análise das propriedades físico-químicas do solo; • Análise estatística; • Ressonância magnética nuclear; • Concentração total de metais pesados; 	<ul style="list-style-type: none"> • Concentrações médias de V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb nos solos de 0 cm a 20 cm são superiores a 20 cm a 40 cm. • As concentrações médias de Cr e Cd nos ácidos húmicos de 0 cm a 20 cm são menores do que as de 20 cm a 40 cm e as concentrações médias de outros metais são maiores de 0 cm a 20 cm. • A profundidade afeta a associação do metal pesado com os ácidos húmicos. • A análise do fator de enriquecimento indica que o Cu tem uma afinidade maior para os ácidos húmicos e V, Cr, Ni, Zn e Pb têm uma afinidade mais fraca para os ácidos húmicos.
Li et al. (2018)	<ul style="list-style-type: none"> • Comparar a quantidade e afinidade de diferentes grupos funcionais em AF por modelos de ligação de ligante e os espectros de FTIR e 	<ul style="list-style-type: none"> • Determinação da acidez total, conteúdo do grupo carboxila e fenólico; 	<ul style="list-style-type: none"> • As capacidades de adsorção foram classificadas como $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$. • As diferenças da área do pico em 3412, 1713, 617 e 2430 cm^{-1} as reações pré e pós-ligação em espectros de FTIR sugeriram que os grupos fenólicos, carboxila e contendo

	compreender os mecanismos de ligação e possível transformação do material durante o processo de adsorção usando FTIR, Fluorescência espectros de excitação-emissão (EEM).	<ul style="list-style-type: none"> • Análise FTIR, Fluorescência, espectros de excitação-emissão (EEM) e composições elementares. • Capacidades de adsorção do AF; 	<ul style="list-style-type: none"> • nitrogênio eram os principais grupos funcionais que fornecem sítios de ligação de metais pesados. • Além disso, os resultados do modelo bi-Langmuir e os efeitos da força iônica, em conjunto, indicaram que a atração eletrostática foi o mecanismo chave durante o processo de adsorção.
Hara et al. (2018)	<ul style="list-style-type: none"> • Investigar o fracionamento e especiação do As em sedimentos orgânicos coletados em diferentes configurações de deposição para elucidar a existência de As estáveis em SH. 	<ul style="list-style-type: none"> • Extração sequencial; • Espectroscopia Ftir, Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX-720); • Analisador elementar CHNS; 	<ul style="list-style-type: none"> • Entre as SH, a celulose, o AH e o AF estavam claramente associados ao acúmulo de As, e a especiação de As mostrou que o As era de origem orgânica. • O AF e o AH denotaram maiores teores de As e abundam em As (III, V) = C e C – H, CH a fração orgânica de As foi maior nos sedimentos de água do mar do que nos sedimentos terrestres.
Baran et al. (2018)	<ul style="list-style-type: none"> • Avaliar o conteúdo das frações da matéria orgânica nos sedimentos do fundo do reservatório Rybnik e determinar sua influência no conteúdo de metais pesados e PAHs. 	<ul style="list-style-type: none"> • Análise do conteúdo de C orgânico (Corg), C extraído (Cex), C ácido húmico (Cha), C ácido fúlvico (Cfa) e C não hidrolisado (Cnh), capacidade tampão e conteúdo de metais pesados e os PAHs. 	<ul style="list-style-type: none"> • Os sedimentos de fundo Rybnik são caracterizados por suas altas capacidades tampão (amostras 3, 1) moldadas, entre outras, pelo alto conteúdo de matéria orgânica. • O alto teor de matéria orgânica nas amostras 3 (saída) e 1 (entrada) e também os altos teores totais de metais pesados e PAH (S) nesses sedimentos demonstram que esses poluentes possuem forte afinidade pela matéria orgânica dos sedimentos. • Além disso, a maior mobilidade dos metais, da amostra 2 (meio), está ligada ao baixo teor de substâncias orgânicas e às baixas capacidades tampão dos sedimentos.
Wang et al. (2017)	<ul style="list-style-type: none"> • Examinar 1) distribuições de tamanho de metais traço em ambas as fases coloidal e particulado; 2) a importância relativa dos ligantes de ligação orgânicos e inorgânicos; e 3) o comportamento conservador ou não conservador de metais e matéria orgânica em diferentes frações de tamanho durante a mistura estuarina 	<ul style="list-style-type: none"> • Quantificação de matéria orgânica e metais selecionados usando fracionamento de fluxo de campo assimétrico (AF4) e ICP-MS; • Determinação dos parâmetros físico-químicos da água. • Análise Uv-Vis, detector de fluorescência (Fl) 	<ul style="list-style-type: none"> • Uma predominância de metais dissolvidos na fração de 1–10 kDa, e metais como Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cd e Mn foram regulados principalmente por AF terrestre. • O tanque de retenção representou uma fonte de metais residuais e matéria orgânica dissolvida cromofórica e húmica para o estuário. • O comportamento de eliminação ou remoção tornou-se evidente após a mistura intermitente, e os complexos orgânicos coloidais de pequeno porte foram responsáveis pela ligação e estabilização de metais residuais.

		(RF-20A, Shimadzu).	<ul style="list-style-type: none"> • Variações nas distribuições de tamanho de partícula indicaram diferentes fontes, destinos e controles geoquímicos dos metais.
Zhang et al. (2020)	<ul style="list-style-type: none"> • Investigar a estrutura e composição dos AF por várias caracterizações; • Investigar as propriedades de sorção e processos de AF com diferentes íons metálicos; • Revelar a estrutura e variação da composição dos AF após a ligação com metais pesados; 	<ul style="list-style-type: none"> • Extração progressiva para obtenção do AF (F1 a F9); • Caracterização dos AF (Uv-vis; Ftir; acidez total, conteúdo carboxil e fenólico, Cot); • Capacidades de sorção dos AF com Pb, Cd e Cu. 	<ul style="list-style-type: none"> • Determinadas frações possuem polaridade mais forte, mais grupos funcionais portadores de O e menos alifaticidade; • Capacidade de sorção de íons metálicos selecionados diminuiu com o aumento das extrações; • Grupos funcionais portadores de O e peso molecular foram fatores dominantes para a ligação AF- íons metálicos; • Os resultados da caracterização dos AF pré e pós-adsorção indicaram que os grupos fenólicos tiveram uma maior contribuição para se ligar com Pb do que Cd e Cu, enquanto os grupos carboxila e N-portadores tiveram uma afinidade mais forte para o Cu do que para os outros.
Zhang et al. (2019)	<ul style="list-style-type: none"> • Produzir SH de baixo teor de metais pesados e alto rendimento de AF por meio da compostagem GW; • Investigar a influência de vários fatores, como pH, relação sólido-líquido (S: L), concentração de SH, tempo e frequência na eficiência da lavagem; • Avaliar a eficácia da lavagem e da qualidade do sedimento pós-lavagem com SH em dois sedimentos contaminados com Cd-Ni. 	<ul style="list-style-type: none"> • Determinação de matéria orgânica, condutividade elétrica (CE), pH, textura, fósforo total (TP); • Concentração de SH; • Tempo de equilíbrio; • Frequência de lavagem; • Capacidades de sorção de SH; 	<ul style="list-style-type: none"> • Sob condições ótimas, uma lavagem tripla removeu 74,16% de Cd e 42,91% de Ni do sedimento 1 e 86, 88% do Cd e 43,84% do Ni do sedimento 2, respectivamente, enquanto um AF comercial alcançou apenas metade da eficiência. • Após a lavagem, ambos os sedimentos foram identificados com maiores teores de matéria orgânica total, nitrogênio total e fósforo. • Portanto, a SH do composto de palha de gergelim é um agente de lavagem econômico, eficiente e ecológico para remover metais pesados de sedimentos contaminados.
Pittarello et al. (2019)	<ul style="list-style-type: none"> • Investigar a interação de SH-metais pesados em sedimentos florestais de mangue. 	<ul style="list-style-type: none"> • Potencial de adsorção de sedimentos; • Caracterização do sedimento (pH, carbono orgânico, textura, área superficial específica e composição elementar). 	<ul style="list-style-type: none"> • SH externas aumentaram a capacidade de adsorção de Cu em ambos os sedimentos. Diferentes características dos sedimentos por si só não afetaram a adsorção do Cd; • A afinidade do Cd para a superfície do solo aumentou cinco vezes nos sedimentos RB, confirmando as interações sedimento-metal-SH.

Vink et al. (2017)	<ul style="list-style-type: none"> • Gerar dados cinéticos redox-discretos para a partição solo / água dos poros de metais pesados e arsênio durante a redução de solos após armazenamento subaquático por um longo período de tempo (> 17 meses). 	<ul style="list-style-type: none"> • Seleção e caracterização de solos; • Análise de elementos-ICP-MS; • Caracterização da MOD; • Capacidades de sorção de MO; 	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes diferenças cinéticas nas quantidades de complexação líquida de metais pesados com <u>sulfetos</u> foram observadas; • AF se tornaram dominantes sobre os AH, que desaparecem completamente à medida que a redução progredia. • As frações hidrofóbicas e hidrofílicas apresentam tendência de aumento e até mesmo se tornaram dominantes; • A matéria orgânica dissolvida mostrou-se capaz de mobilizar o arsênio das fases sólidas;
Wang et al. (2016)	<ul style="list-style-type: none"> • Estudar as características de ligação entre AF e Pb²⁺ considerando as influências da temperatura, força iônica e concentrações de AF. 	<ul style="list-style-type: none"> • Determinação do conteúdo de cinzas (ignição a 900 ° C por 4 h), acidez total e grupos carboxílico e fenólico. • Análise elementar e espectroscopia FTIR • Capacidades de sorção de AF; 	<ul style="list-style-type: none"> • Quantidade de Pb ligado aumentou com o aumento das concentrações iniciais de Pb 2+ e de AF, mas diminuiu com o aumento das forças iônicas. • Heterogeneidade química dos sítios de ligação presentes no AF extraído do sedimento do lago. • Os espectros de FTIR indicaram que existem dois tipos de grupos funcionais no AF extraído que participaram da interação AF e Pb 2+.
Zhang et al. (2016)	<ul style="list-style-type: none"> • Comparar as propriedades de SH sedimentares isolados de ambientes marinhos costeiros contrastantes: um local de pântano salgado no estuário de Changjiang, um local de plataforma continental no Mar da China Oriental (ECS) e um local de encosta continental em o Mar da China Meridional (SCS). 	<ul style="list-style-type: none"> • Análise elementar, rotação de ângulo mágico de polarização cruzada (CP / MAS) - 13C ressonância magnética nuclear, cromatografia gasosa de pirólise - espectrometria de massa, Ftir e titulações potenciométricas. 	<ul style="list-style-type: none"> • SH isolados do local do pântano salgado no estuário de Changjiang apresentaram maior conteúdo de componentes derivados de lignina, como fenóis e alquilfenóis, e grupos funcionais ácidos. • SH do local da encosta continental no Mar da China Meridional, continham o nível mais alto de compostos alifáticos, carboidratos e compostos contendo nitrogênio, enquanto SH do local da plataforma continental no Mar da China Oriental apresentaram uma mistura de propriedades terrestres e marinhas devido à influência das duas fontes. • As frações de AH apresentaram mais componentes alifáticos de cadeia longa altamente ramificados, com menos grupos funcionais contendo oxigênio (como grupos carboxila), e menos compostos contendo enxofre, quando comparados as frações de AF.

(Conclusão)

(Fonte: Elaborado pela autora, 2021)